

DOCKET NO.: 264910US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahiro SHIBATA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/09181

INTERNATIONAL FILING DATE: July 18, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCING CRYSTALLINE 1,2-POLYBUTADIENE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-211877	22 July 2002
Japan	2003-098737	02 April 2003
Japan	2003-167771	12 June 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/09181. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

21 JAN 2005

CT/JP03/09181

日 本 国 特 許 庁

18.07.03

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 08 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-211877

[ST.10/C]:

[JP2002-211877]

出 願 人

Applicant(s):

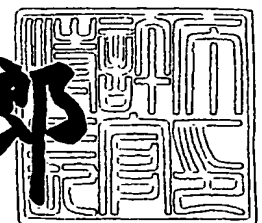
ジェイエスアール株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051408

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 10029

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/70
C08F 36/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

 【氏名】 柴田 昌宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000004178

 【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100085224

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 白井 重隆

 【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009564

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) コバルト塩、(B) 炭素数 5 以上の脂肪族または脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、および (C) 有機アルミニウム化合物、からなる触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 2】 触媒系が、(A) 成分と (B) 成分を混合して得られるコバルト塩のホスフィン錯体、および (C) 成分からなる請求項 1 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 3】 (A) 成分が塩化コバルトまたは臭化コバルトである請求項 1 または 2 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 4】 (B) 成分がジフェニルシクロヘキシルホスフィンである請求項 1 または 2 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 5】 コバルト塩のホスフィン錯体が、コバルトビス(ジフェニルシクロヘキシルホスフィン)ジクロライドまたはコバルトビス(ジフェニルシクロヘキシルホスフィン)ジブromide である請求項 2～4 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 6】 (A) 成分 1 モルに対する (B) 成分の使用割合が 1～5 モルである請求項 1～5 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 7】 (C) 成分の使用量が、1, 3-ブタジエンと (C) 成分中のアルミニウム原子のモル比 (1, 3-ブタジエン/A1) で 500～4,000 の範囲である請求項 1～5 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 8】 炭化水素溶媒がシクロヘキサンまたは塩化メチレンである請求項 1～7 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 9】 重合温度が -20℃～+80℃である請求項 1～8 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項 1 0】 得られる 1, 2-ポリブタジエンの結晶化度が 3 0 % 以上である請求項 1 ~ 9 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶性 1, 2-ポリブタジエン系の製造方法に関し、さらに詳細には、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができる、特定の触媒系を用いた、3 0 % 以上の結晶化度を有する 1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、結晶性を有する 1, 2-ポリブタジエンは、コバルト塩のホスフィン錯体とトリアルキルアルミニウムと水からなる触媒（特公昭 4 4 - 3 2 4 2 5 公報、特開平 1 - 2 4 9 7 8 8 公報）、または、コバルト塩のホスフィン錯体とメチルアルミノキサンからなる触媒（特開平 8 - 5 9 7 3 3 公報）により得られている。

これらに記述される触媒系では、3 4 % 以上の結晶化度を有する 1, 2-ポリブタジエン系重合体を製造するにおいては、芳香族基を 3 つ有するホスフィン化合物が実質必要であることは類推できるものの、それらのホスフィン化合物を使用する際は、重合温度を低くしなければならず、析出を防止するための溶媒使用量の増大、および、発熱反応である 1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造には、重合反応器に、より高い冷却能力が必要とされる等、エネルギーの損失が大きくなる問題がある。

なお、特公昭 4 4 - 3 2 4 2 5 公報において、脂肪族基が 1 つ、および、芳香族基が 2 つのホスフィン化合物として、ジフェニルエチルホスフィンの使用例が記載されてはいるものの、当該ホスフィン化合物使用時には、無定型（すなわち結晶化度 0 %）の重合体得られると記述されており、当該公報において、具体的に例示されているようなホスフィンの範疇、すなわち、炭素数 4 以下の脂肪族

基を1つ、および、芳香族基を2つ有するホスフィン化合物では、34%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造を類推することは全く不可能である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、特定のホスフィン化合物を含む触媒系を用いた、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができる30%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) コバルト塩、(B) 炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、および(C) 有機アルミニウム化合物、からなる触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

【0005】

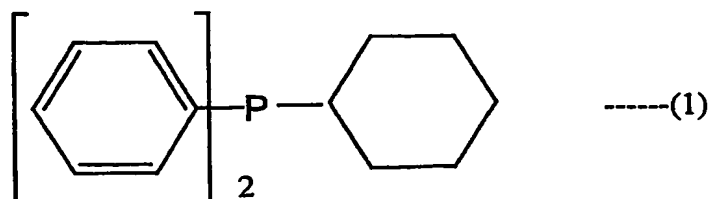
【発明の実施の形態】

本発明の触媒に使用される(A) コバルト塩は、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどであり、好ましくは塩化コバルト、臭化コバルトである。

また、(B) 炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物は、式(1)に示すジフェニルシクロヘキシルホスフィン、式(2)に示すジフェニルオクチルホスフィンなどが挙げられ、好ましくは式(1)に示すジフェニルシクロヘキシルホスフィンである。

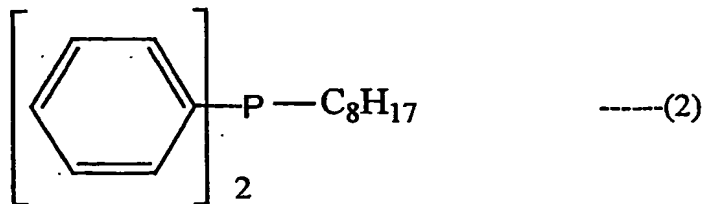
【0006】

【化1】



【0007】

【化2】



【0008】

この(A)コバルト塩、(B)炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つとおよび芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、および(C)有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるに際しては、(A)～(C)成分の混合系を使用してもよいが、好ましくは(A)成分と(B)成分とからなるコバルト塩のホスフィン錯体に(C)成分を併用することが好ましい。(A)成分と(B)成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体成分の使用に際しては、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは、重合系中で(A)コバルト塩と(B)炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つおよび芳香族基を2つ有するホスフィン化合物を接触させる方法でもよい。

好ましい(A)コバルト塩、および(B)炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、からなるコバルト塩のホスフィン錯体の具体例としては、コバルトビス(ジフェニルシクロヘキシルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス(ジフェニルシクロヘキシルホスフィン)ジブロマイドである。

【0009】

また、本発明に用いられる(C)有機アルミニウム化合物としては、メチルアルミノキサン、またはトリアルキルアルミニウムと水を接触してなる化合物が挙げられる。このうち、メチルアルミノキサンは、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは、重合系中で合成したものでもよい。

また、上記トリアルキルアルミニウムは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどであり、水はトリアルキルアルミニウムのアルミニウム原子に対するモル比で、

0.2～1.0、好ましくは0.3～0.75の量を使用する。

トリアルキルアルミニウムと水の接触方法は、トリアルキルアルミニウムの不活性有機溶媒溶液に対して、水を蒸気、液体、および、固体（氷）のいずれの状態で接触させてもよい。また、不活性有機溶媒への溶解状態、分散状態、あるいは、乳化状態として、もしくは、不活性ガス中に存在するガス状態、ミスト状態として接触させてもよい。

【0010】

本発明に使用される触媒において、（A）コバルト塩と（B）ホスフィン化合物の使用割合は、（A）コバルト塩1モルに対し、（B）ホスフィン化合物が好ましくは1～5モルである。

また、（A）～（B）成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体の使用量は、1,3-ブタジエンと該ホスフィン錯体中のコバルト原子のモル比（1,3-ブタジエン/Co）で5,000～150,000、好ましくは10,000～100,000の範囲である。1,3-ブタジエン/Co（モル比）が、5,000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方150,000を超えると重合活性が低下する。

さらに、（C）成分（有機アルミニウム化合物）の使用量は、1,3-ブタジエンと（C）成分中のアルミニウム原子のモル比（1,3-ブタジエン/Al）で500～4,000、好ましくは800～2,000の範囲である。1,3-ブタジエン/Al（モル比）が、500未満では経済的に不利であり、一方4,000を超えると重合活性が低下する。なお、（A）～（B）成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体のコバルト原子に対する（C）成分のアルミニウム原子の比（Al/Co）としては、通常、5～300、好ましくは7.5～100程度である。Al/Co（原子比）が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

【0011】

本発明に使用される触媒は、触媒成分を任意の順序で、不活性有機溶媒中で混合されることによって調製される。好ましくは、図1に示すように、不活性有機溶媒中で、（A）コバルト塩と（B）ホスフィン化合物とを反応させて、コバル

ト塩のホスフィン錯体を形成させたのち、これに（C）成分を加えて、本発明の触媒とし、この触媒を用いて、1，3-ブタジエン炭化水素溶媒中で重合することにより、結晶性の1，2-ポリブタジエンを得る。

上記不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン、1，1，1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物を使用することができる。

なお、触媒は、これを本発明の1，3-ブタジエンに接触させる前にあらかじめ各成分を混合して調製しておいてもよく、また、重合反応器中で共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。

【0012】

本発明では、1，3-ブタジエンを、（A）、（B）、および（C）成分を主成分とする触媒を用い、炭化水素溶媒中で重合することにより、好ましくは30%以上、さらに好ましくは34%以上の結晶化度を有する1，2-ポリブタジエンを製造する。

【0013】

なお、本発明では、1，3-ブタジエン以外の共役ジエンを、重量%以下程度併用することもできる。本発明で用いられる1，3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、4-アルキル置換-1，3-ブタジエン、2-アルキル置換-1，3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、4-アルキル置換-1，3-ブタジエンとしては、1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、1，3-ヘプタジエン、1，3-オクタジエン、1，3-ノナジエン、1，3-デカジエンなどが挙げられる。また、2-アルキル置換-1，3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1，3-ブタジエン（イソプレン）、2-エチル-1，3-ブタジエン、2-プロピル-1，3-ブタジエン、2-イソプロピル-1，3-ブタジエン、2-ブチル-1，3-ブタジエン、2-イソブチル-1，3-ブタジエン、2-アミル-1，3-ブタジエン、2-イソアミル-1，3-ブタジエン

ン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。

【0014】

重合溶媒として用いられる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物が挙げられる。好ましくはシクロヘキサン、塩化メチレンである。

【0015】

重合温度は、通常、-20℃～80℃であり、好ましくは、10℃～60℃である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5～80重量%、好ましくは、8～25重量%である。

また、重合体を製造するためには、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすよう配慮が必要である。

重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで、通常の方法に従って生成した重合体を分離、洗浄、乾燥して目的の1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

【0016】

本発明の製造方法によって得られる1, 2-ポリブタジエンは、ビニル結合含量が85%以上、好ましくは90%以上である。

また、本発明で得られる1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、好ましくは3

0%以上、さらに好ましくは34%~40%で示される。30%未満では、耐摩耗性が低下する。なお、40%を超えると、成型時のゲル生成量が増加する。結晶化度は、重合温度などにより調整することができる。

さらに、本発明で得られる1, 2-ポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、10万~60万である。10万未満では、強度的性質に劣り、一方、60万を超えると加工性が劣るようになる。分子量は、アルミニウム原子/コバルト原子の比率により調整することができる。

【0017】

本発明により得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンは、単独で、または、他の合成樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部、および、%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

【0019】

1, 2-ポリブタジエンのビニル結合含量(1, 2-結合含量)は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、結晶化度0%の1, 2-ポリブタジエンの密度を 0.889 g/cm^3 、結晶化度100%の1, 2-ポリブタジエンの密度を 0.963 g/cm^3 として、水中置換法により測定した密度から換算した。

重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

【0020】

実施例 1

コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド溶液の調製:

乾燥窒素雰囲気中で、300 ml 耐圧ビンに、無水塩化コバルト 2.2 g、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン 8.0 g、塩化メチレン 125 g を加え、35℃の恒温水槽中で4時間攪拌した後、沈殿を分離し、コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライドの8%塩化メチレン溶液を得た。この溶液を、塩化メチレンで希釈し、0.4%溶液として使用した。

【0021】

1, 3-ブタジエンの重合:

乾燥窒素雰囲気中で、300 ml 耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン (BD) 25 g、シクロヘキサン 125 g を入れ、得られたコバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド 0.4% 溶液、メチルアルミノキサン 1% (Al 原子として) トルエン溶液を、それぞれ、BD/Co (モル比) = 30, 000、Al/Co (原子比) = 20 になるように加え、50℃の恒温水槽中で120分間重合した。

反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。

次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを重合体 100 部に対して 0.3 部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を求めた。結果を表 1 に示す。

【0022】

実施例 2~4

実施例 1 と同様の手法を用いて、表 1 に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co 比および Al/Co 比を、表 1 に示す条件として 1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

比較例 1 ～ 4

実施例 1 と同様の手法を用いて、表 1 に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co 比および Al/Co 比を、表 1 に示す条件として 1, 3 - ブタジエンの重合を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
重合溶媒	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
溶媒/1,3-ブタジエン (重量比)	5	5	5	5	5	5	5	5
コバルト塩	塩化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン
重合温度	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	30℃	50℃	30℃
重合時間	120分	120分	120分	120分	120分	120分	120分	120分
BD/Al(モル比)	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
BD/Co(モル比)	30,000	45,000	60,000	90,000	60,000	60,000	90,000	90,000
Al/Co(原子比)	20	30	40	60	40	40	60	60
重合転化率	82%	80%	80%	81%	80%	78%	81%	79%
溶液状態	均一	均一	均一	均一	均一	析出	均一	析出
ビニル結合含量	95%	95%	95%	94%	92%	94%	92%	94%
結晶化度	37%	37%	37%	36%	25%	35%	24%	35%
重量平均分子量	15万	17万	23万	14万	19万	22万	21万	25万

【 0 0 2 5 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 4 では、50℃の重合温度において、高い結晶化度の重合体を得ることができるが、比較例 1 ～ 4 においては、同等の結晶化度を得るためには、重合温度を 30℃まで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例 1 ～ 4 では重合時間が短くてすむが、比較例 2, 4 では、重合時間が長く実用上、問題が残る。

【 0 0 2 6 】

実施例 5

ホスフィン錯体溶液の調製：

実施例 1 と同様の手法を用いて、表 2 に示すコバルト塩およびホスフィン化合

物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製した。

1, 3-ブタジエンの重合:

乾燥窒素雰囲気中で、300ml 耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン (BD) 25 g、塩化メチレン 250 g を入れ、系中の水分が、水/A1 (モル比) = 0.7 となるように調整し、10℃に冷却した状態で、トリイソブチルアルミニウム 8% 塩化メチレン溶液を、BD/Co (モル比) = 20, 000、A1/Co (原子比) = 20 となるように加え、よく攪拌し、次いで、得られたコバルト塩のホスフィン錯体溶液を、BD/Co (モル比) = 20, 000 となるように加えた後、すみやかに 20℃の恒温水槽に入れ、60分間重合した。

反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。次いで、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを重合体 100 部に対して 0.3 部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を求めた。結果を表 2 に示す。

【0027】

比較例 4 ~ 7

実施例 5 と同様の手法を用いて、表 2 に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co 比および A1/Co 比を、表 2 に示す条件として 1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 2】

	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
重合溶媒	塩化メチレン	塩化メチレン	塩化メチレン	塩化メチレン	塩化メチレン
溶媒/1,3-ブタジエン (重量比)	10	10	10	10	10
コバルト塩	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル -4-メキシフェニル) ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル -4-メキシフェニル) ホスフィン
重合温度	20℃	20℃	-5℃	20℃	-5℃
重合時間	60分	60分	60分	60分	60分
BD/Al(モル比)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
BD/Co(モル比)	20,000	20,000	15,000	20,000	15,000
Al/Co(原子比)	20	20	15	20	15
重合転化率	86%	81%	83%	84%	82%
溶液状態	均一	均一	析出	均一	析出
ビニル結合含量	95%	92%	95%	93%	95%
結晶化度	38%	29%	37%	30%	37%
重量平均分子量	16万	17万	18万	16万	17万

【 0 0 2 9 】

表 2 から明らかなように、実施例 5 において 2 0 ℃ の重合温度で高い結晶化度の重合体を得られているが、比較例 4 , 6 では、2 0 ℃ の重合温度では、低い結晶化度の重合体となることが分かる。一方、比較例 5 , 7 においては、同等の結晶化度を得るためには、重合温度を - 5 ℃ まで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例 5 では重合時間が短くてすむが、比較例 5 , 7 では、重合時間が長く実用上、問題が残る。

【 0 0 3 0 】

以上のように、特公昭 4 4 - 3 2 4 2 5 公報、特開平 1 - 2 4 9 7 8 8 公報、および特開平 8 - 5 9 7 3 3 公報の記載より類推できる方法、すなわち、ホスフィン化合物として芳香族基を 3 つ有するホスフィン化合物を使用した場合には、同等の重合条件下では、より低い結晶化度となり、同程度の結晶化度の重合体を得ようとすれば、重合温度を低いものとしなければならず、析出を防止するため

の溶媒使用量の増大、および発熱反応である 1, 2-ポリブタジエンの製造には、重合反応器に、より高い冷却能力が必要とされるなど、エネルギーの損失が大きくなるため、工業的に不利益であることは明白である。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、触媒系として、(A) コバルト塩、(B) 炭素数 5 以上の脂肪族または脂環族基を 1 つおよび芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、ならびに (C) 有機アルミニウム化合物を使用することにより、30%以上の結晶化度を有する 1, 2-ポリブタジエンを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

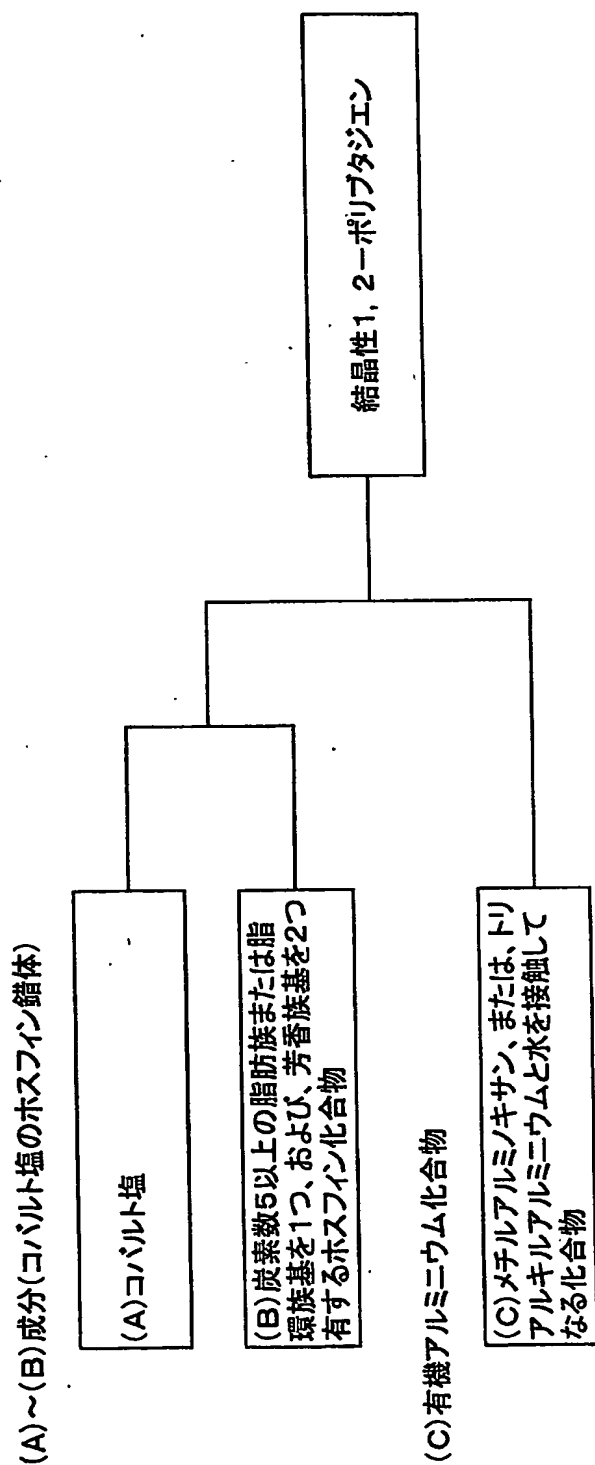
【図 1】

本発明の結晶性 1, 2-ポリブタジエンを得るための好ましい製造方法を示すフローチャートである。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の触媒系を用いることにより、30%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエンの製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) コバルト塩と (B) 炭素数5以上の脂肪族または脂環族基を1つ、および芳香族基を2つ有するホスフィン化合物とからなるコバルト塩のホスフィン錯体、ならびに (C) メチルアルミノキサンなどの有機アルミニウム化合物からなる触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを、炭化水素溶媒中で重合し、結晶化度が30%以上の結晶性1, 2-ポリブタジエンを得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月19日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社